

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 3月24日

出 願 番 号
Application Number:

特願2003-080792

[ST.10/C]:

[JP2003-080792]

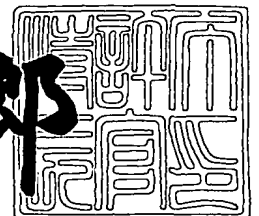
出 願 人
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3034120

【書類名】 特許願

【整理番号】 NPA1030025

【提出日】 平成15年 3月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 矢野 睦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 高谷 和宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 木本 衛

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代表者】 桑野 幸徳

【代理人】

【識別番号】 100087572

【弁理士】

【氏名又は名称】 松川 克明

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-217482

【出願日】 平成14年 7月26日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009656

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9401514

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解コンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ニオブ合金、チタン合金及びタングステン合金から選択される 1 種を用いた電極が陽極酸化されて、この電極の表面に誘電体層が形成されていることを特徴とする電解コンデンサ。

【請求項 2】 請求項 1 に記載した電解コンデンサにおいて、上記の電極に用いるニオブ合金が、ニオブに対してタングステン、バナジウム、亜鉛、アルミニウム、モリブデン、ハフニウム及びジルコニウムから選択される少なくとも 1 種の添加金属が添加されて合金化されたものであることを特徴とする電解コンデンサ。

【請求項 3】 請求項 2 に記載した電解コンデンサにおいて、上記の電極に用いるニオブ合金がアルミニウムを含む合金であり、この電極の表面に形成された誘電体層に、酸化ニオブと酸化アルミニウムとが含有されていることを特徴とする電解コンデンサ。

【請求項 4】 請求項 1 に記載した電解コンデンサにおいて、上記の電極に用いるチタン合金が、チタンに対してタングステン、バナジウム、亜鉛、アルミニウム、モリブデン、ハフニウム及びジルコニウムから選択される少なくとも 1 種の添加金属が添加されて合金化されたものであることを特徴とする電解コンデンサ。

【請求項 5】 請求項 1 に記載した電解コンデンサにおいて、上記の電極に用いるタングステン合金が、タングステンに対してニオブ、チタン、タンタル、バナジウム、亜鉛、アルミニウム、モリブデン、ハフニウム及びジルコニウムから選択される少なくとも 1 種の添加金属が添加されて合金化されたものであることを特徴とする電解コンデンサ。

【請求項 6】 請求項 2 ～ 5 の何れか 1 項に記載した電解コンデンサにおいて、上記の合金中における添加金属の含有量が 0. 0 1 ～ 1 0 w t % の範囲になっていることを特徴とする電解コンデンサ。

【請求項 7】 ニオブとアルミニウムとを混合させた粉末を焼結させたニオ

ブとアルミニウムとの混合焼結体からなる電極が陽極酸化されて、この電極の表面に酸化ニオブと酸化アルミニウムとが含有された誘電体層が形成されていることを特徴とする電解コンデンサ。

【請求項 8】 請求項 7 に記載した電解コンデンサにおいて、上記のニオブとアルミニウムとの合計量に対するアルミニウムの量が 0.01～10wt% の範囲になっていることを特徴とする電解コンデンサ。

【請求項 9】 ニオブ又はニオブ合金からなる電極にフッ素がドーブされ、この電極が陽極酸化されて誘電体層が形成されていることを特徴とする電解コンデンサ。

【請求項 10】 請求項 9 に記載した電解コンデンサにおいて、上記の誘電体層に、ニオブのフッ化物が含有されていることを特徴とする電解コンデンサ。

【請求項 11】 ニオブ又はニオブ合金からなる電極をフッ素ガス雰囲気中で熱処理してフッ素をドーブさせた後、この電極を陽極酸化させて、この電極の表面に誘電体層を形成することを特徴とする電解コンデンサの製造方法。

【請求項 12】 請求項 11 に記載した電解コンデンサの製造方法において、上記の熱処理する温度が 200℃以下であることを特徴とする電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、電極が陽極酸化されて、この電極の表面に誘電体層が形成されてなる電解コンデンサに係り、特に、陽極酸化時に誘電体層の結晶化が進んで、誘電体層の絶縁性が低下するのを抑制し、電解コンデンサにおける漏れ電流を少なくなるようにした点に特徴を有するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化に伴って、小型で大容量のコンデンサの開発が要望されるようになった。

【0003】

そして、このような大容量のコンデンサとして、近年においては、特開平 5 - 1 2 1 2 7 5 公報に示されるように、電極にチタンを用い、この電極を陽極酸化させて酸化チタンからなる誘電体層を形成した電解コンデンサや、特開平 1 1 - 3 1 2 6 2 8 公報に示されるように、整流作用を有する陽極酸化が可能なアルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン等の弁作用金属の粉末の焼成体からなる電極を陽極酸化させて、この電極の表面にこれらの金属酸化物からなる誘電体層を形成した電解コンデンサが提案されている。

【 0 0 0 4 】

しかし、上記のように陽極酸化が可能なアルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン等の弁作用金属を用いた電極を陽極酸化させて、この電極の表面にこれらの金属酸化物からなる誘電体層を形成するようにした場合、陽極酸化時にこれらの金属酸化物の結晶化が進み、これによって誘電体層の絶縁性が低下し、このような電解コンデンサにおける漏れ電流が増大するという問題があった。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、上記のように電極を陽極酸化させて、この電極の表面に誘電体層を形成するようにした電解コンデンサにおける上記のような問題を解決することを課題とするものであり、陽極酸化時において誘電体層の結晶化が進んで、誘電体層の絶縁性が低下するのを抑制し、漏れ電流の発生の少ない電解コンデンサが得られるようにすることを課題とするものである。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

この発明における第 1 の電解コンデンサにおいては、上記のような課題を解決するため、電極にニオブ合金、チタン合金及びタングステン合金から選択される 1 種の合金を用い、この電極を陽極酸化させて、その表面に誘電体層を形成するようにしたのである。

【 0 0 0 7 】

そして、この第 1 の電解コンデンサのように、電極にニオブ合金、チタン合金及びタングステン合金から選択される 1 種の合金を用いると、ニオブやチタンや

タングステン単体の金属を用いた場合に比べて、陽極酸化時に誘電体層が結晶化するのを抑制され、誘電体層の絶縁性が低下するのが防止されて、漏れ電流の発生が少ない電解コンデンサが得られるようになる。

【 0 0 0 8 】

ここで、上記のニオブ合金の種類については特に限定されないが、陽極酸化時において誘電体層が結晶化するのを適切に抑制するためには、ニオブに対してタングステン、バナジウム、亜鉛、アルミニウム、モリブデン、ハフニウム及びジルコニウムから選択される少なくとも1種の添加金属が添加されて合金化されたニオブ合金を用いることが好ましい。特に、ニオブに対してアルミニウムが添加されたニオブ合金を用いた電極を陽極酸化させて誘電体層を形成すると、この誘電体層中に酸化ニオブと共に絶縁性に優れた酸化アルミニウムが含有されるようになり、この酸化アルミニウムにより誘電体層の結晶化が抑制されて、漏れ電流の発生が抑制されるようになる。

【 0 0 0 9 】

また、上記のチタン合金の種類についても特に限定されないが、陽極酸化時において誘電体層が結晶化するのを適切に抑制するためには、チタンに対してタングステン、バナジウム、亜鉛、アルミニウム、モリブデン、ハフニウム及びジルコニウムから選択される少なくとも1種の添加金属が添加されて合金化されたチタン合金を用いることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

さらに、上記のタングステン合金の種類についても特に限定されないが、陽極酸化時において誘電体層が結晶化するのを適切に抑制するためには、タングステンに対してニオブ、チタン、タンタル、バナジウム、亜鉛、アルミニウム、モリブデン、ハフニウム及びジルコニウムから選択される少なくとも1種の添加金属が添加されて合金化されたタングステン合金を用いることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

また、上記のニオブ合金やチタン合金やタングステン合金において、上記のように添加させる添加金属の量が少ないと、陽極酸化時において誘電体層が結晶化するのを適切に抑制することができなくなり、また添加金属の量が多くなり過ぎ

ても、同様に陽極酸化時において誘電体層が結晶化するのを適切に抑制することができなくなるため、上記の各合金中における添加金属の含有量が0.01～10wt%の範囲になるようにすることが好ましい。

【0012】

また、この発明における第2の電解コンデンサにおいては、上記のような課題を解決するため、電極にニオブとアルミニウムとを混合させた粉末を焼結させたニオブとアルミニウムとの混合焼結体を用い、この電極を陽極酸化させて、この電極の表面に酸化ニオブと酸化アルミニウムとが含有された誘電体層を形成するようにしたのである。

【0013】

そして、この第2の電解コンデンサのように、ニオブとアルミニウムとを混合させた粉末を焼結させたニオブとアルミニウムとの混合焼結体からなる電極を陽極酸化させると、この電極の表面において酸素イオンが内部に拡散すると共に、ニオブイオンやアルミニウムイオンがこの電極の表面に移動して反応するようになる。

【0014】

ここで、上記のニオブイオンとアルミニウムイオンとにおけるイオン導電性は、ニオブイオンの方がアルミニウムイオンより高いため、陽極酸化により、先ずニオブ粒子の表面に酸化ニオブの層が形成されるようになり、次いでアルミニウムが酸化される際に、アルミニウムイオンが上記の酸化ニオブの層内に拡散して、酸化ニオブの層内に酸化アルミニウムが形成されるようになると考えられる。そして、このように酸化ニオブの層内に形成された酸化アルミニウムにより、誘電体層の結晶化が抑制されて、漏れ電流の発生が抑制されるようになると考えられる。

【0015】

なお、この第2の電解コンデンサのように、ニオブとアルミニウムとの混合焼結体からなる電極において、アルミニウムの量が適切でないと、陽極酸化時において誘電体層が結晶化するのを適切に抑制することができなくなるため、このニオブとアルミニウムとの合計量に対するアルミニウムの量を0.01～10wt

%の範囲にすることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

また、この発明における第3の電解コンデンサにおいては、上記のような課題を解決するため、ニオブ又はニオブ合金からなる電極にフッ素をドーピングさせ、この電極を陽極酸化させて誘電体層を形成するようにしたのである。

【 0 0 1 7 】

そして、この第3の電解コンデンサのように、ニオブ又はニオブ合金からなる電極にフッ素をドーピングさせ、この電極を陽極酸化させると、陽極酸化時において誘電体層が結晶化するのが、ドーピングされたフッ素によって抑制され、誘電体層の絶縁性が低下するのが防止されて、漏れ電流の発生の少ない電解コンデンサが得られるようになる。

【 0 0 1 8 】

ここで、この第3の電解コンデンサにおいて、電極を構成する材料にニオブ合金を用いると、前記のように陽極酸化時において誘電体層が結晶化するのがさらに抑制されるようになる。また、このニオブ合金としては、前記のようにニオブに対して前記のような添加金属を添加させて合金化させたニオブ合金を用いることがより好ましく、さらにこのニオブ合金中における添加金属の含有量も上記のような範囲にすることが好ましい。

【 0 0 1 9 】

そして、上記の第3の電解コンデンサを製造するにあたっては、ニオブ又はニオブ合金からなる電極をフッ素ガス雰囲気中で熱処理してフッ素をドーピングさせた後、この電極を陽極酸化させて、この電極の表面に誘電体層を形成させるようにする。

【 0 0 2 0 】

ここで、上記のようにニオブ又はニオブ合金からなる電極をフッ素ガス雰囲気中で熱処理してフッ素をドーピングさせるにあたり、熱処理する温度がフッ化ニオブの沸点である225℃を越えると、フッ素を適切にドーピングさせることができなくなるため、熱処理する温度を200℃以下にすることが好ましく、より好ましくは、40℃～150℃の温度で熱処理させるようにする。

【 0 0 2 1 】

【実施例】

以下、この発明の実施例に係る電解コンデンサについて具体的に説明すると共に、比較例を挙げ、この発明の実施例に係る電解コンデンサにおいては、誘電体層が結晶化するのが抑制されて、漏れ電流の発生の少なくなることを明らかにする。なお、この発明の電解コンデンサは下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【 0 0 2 2 】

(実施例 A 1)

この実施例においては、ニオブ (Nb) 粉末 99 g に対して、添加金属としてタングステン (W) 粉末を 1 g 添加し、これらを回転揺動式混合装置により 20 分間混合させた。そして、この混合粉末を真空中において 1500℃ で厚さ 100 μ m になるまで加圧し、ニオブ中にタングステンが拡散されて合金化されたニオブ合金箔を作製した。

【 0 0 2 3 】

そして、このニオブ合金箔を 1 cm \times 5 cm の大きさに切断した後、このニオブ合金箔を、液温を 60℃ にした 0.6 体積% の磷酸水溶液中において、30 V の定電圧で陽極酸化させて、このニオブ合金箔からなる電極の表面に誘電体層を形成した。

【 0 0 2 4 】

そして、このように表面に誘電体層が形成されたニオブ合金箔からなる電極を陽極に用い、図 1 に示すように、ピーカ 1 に収容させた 2 wt% のホウ酸水溶液 2 中に上記の陽極 3 を浸漬させると共に、この陽極 3 の周囲を覆うようにして、活性炭で構成された円筒状の陰極 4 をこの陽極 3 と接触しないようにして、上記のホウ酸水溶液 2 中に浸漬させて、実施例 A 1 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 2 5 】

(実施例 A 2)

この実施例においては、ニオブ粉末に添加させる添加金属の種類を上記の実施例 A 1 の場合と変更し、ニオブ粉末 9 9 g に対して、バナジウム (V) 粉末を 1 g 加えるようにし、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、実施例 A 2 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 2 6 】

(実施例 A 3)

この実施例においては、ニオブ粉末に添加させる添加金属の種類を上記の実施例 A 1 の場合と変更し、ニオブ粉末 9 9 g に対して、亜鉛 (Z n) 粉末を 1 g 加えるようにし、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、実施例 A 3 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 2 7 】

(実施例 A 4)

この実施例においては、ニオブ粉末に添加させる添加金属の種類を上記の実施例 A 1 の場合と変更し、ニオブ粉末 9 9 g に対して、アルミニウム (A l) 粉末を 1 g 加えるようにし、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、実施例 A 4 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 2 8 】

(実施例 A 5)

この実施例においては、ニオブ粉末に添加させる添加金属の種類を上記の実施例 A 1 の場合と変更し、ニオブ粉末 9 9 g に対して、モリブデン (M o) 粉末を 1 g 加えるようにし、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、実施例 A 5 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 2 9 】

(実施例 A 6)

この実施例においては、ニオブ粉末に添加させる添加金属の種類を上記の実施例 A 1 の場合と変更し、ニオブ粉末 9 9 g に対して、ジルコニウム (Z r) 粉末を 1 g 加えるようにし、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、実施例 A 6 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 3 0 】

(実施例 A 7)

この実施例においては、ニオブ粉末に添加させる添加金属の種類を上記の実施例 A 1 の場合と変更し、ニオブ粉末 9 9 g に対して、ハフニウム (H f) 粉末を 1 g 加えるようにし、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、実施例 A 7 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 3 1 】

(実施例 A 8)

この実施例においては、ニオブ粉末に添加させる添加金属の種類を上記の実施例 A 1 の場合と変更し、ニオブ粉末 9 9 g に対して、亜鉛粉末 0. 5 g とアルミニウム粉末 0. 5 g とを加えるようにし、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、実施例 A 8 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 3 2 】

(比較例 a 1)

この比較例においては、上記の実施例 A 1 において、ニオブ粉末に対して添加金属のタングステン粉末を加えないようにして、ニオブだけで構成されたニオブ箔を作製し、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、比較例 a 1 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 3 3 】

(実施例 B 1)

この実施例においては、チタン (T i) 粉末 9 9 g に対して、添加金属としてバナジウム (V) 粉末を 1 g 加え、上記の実施例 A 1 の場合と同様に、これらを回転揺動式混合装置により 2 0 分間混合させた後、この混合粉末を真空中において 1 5 0 0 °C で厚さ 1 0 0 μ m になるまで加圧し、チタン中にバナジウムが拡散されて合金化されたチタン合金箔を作製した。

【 0 0 3 4 】

そして、このチタン合金箔を、上記の実施例 A 1 の場合と同様に、1 c m × 5 c m の大きさに切断した後、このチタン合金箔を、液温を 6 0 °C にした 0. 6 体積%の磷酸水溶液中において、3 0 V の定電圧で陽極酸化させて、このチタン合金箔からなる電極の表面に誘電体層を形成した。

【 0 0 3 5 】

そして、このように表面に誘電体層が形成されたチタン合金箔からなる電極を陽極に用い、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、実施例 B 1 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 3 6 】

(比較例 b 1)

この比較例においては、上記の実施例 B 1 において、チタン粉末に対して添加金属のバナジウム粉末を加えないようにして、チタンだけで構成されたチタン箔を作製し、それ以外は、上記の実施例 B 1 の場合と同様にして、比較例 b 1 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 3 7 】

ここで、上記のように作製した実施例 A 1 ～ A 8 の各試験用電解コンデンサにおける誘電体層を X 線光電子分光 (E S C A) により分析した結果、ニオブとアルミニウムを含む合金を用いた実施例 A 4, A 8 の試験用電解コンデンサにおける誘電体層においては、酸化ニオブと酸化アルミニウムとが含有されていることが確認された。

【 0 0 3 8 】

次いで、上記のように作製した実施例 A 1 ～ A 8, B 1 及び比較例 a 1, b 1 の各試験用電解コンデンサを使用し、それぞれ 2 0 V に保持して、2 秒後の漏れ電流を測定した。そして、上記の実施例 A 1 の試験用電解コンデンサにおける漏れ電流値を 1 0 0 とした指数で、各試験用電解コンデンサにおける漏れ電流値を求め、その結果を下記の表 1 に示した。

【 0 0 3 9 】

【表 1】

	電極の組成 (重量比)	漏れ電流値
実施例 A 1	Nb : W = 99 : 1	100
実施例 A 2	Nb : V = 99 : 1	98
実施例 A 3	Nb : Zn = 99 : 1	101
実施例 A 4	Nb : Al = 99 : 1	96
実施例 A 5	Nb : Mo = 99 : 1	102
実施例 A 6	Nb : Zr = 99 : 1	103
実施例 A 7	Nb : Hf = 99 : 1	97
実施例 A 8	Nb : Zn : Al = 99 : 0.5 : 0.5	105
比較例 a 1	Nb = 100	250
実施例 B 1	Ti : V = 99 : 1	180
比較例 b 1	Ti = 100	500

【0040】

この結果から明らかなように、ニオブに対してタングステン、バナジウム、亜鉛、アルミニウム、モリブデン、ジルコニウム及びハフニウムから選択される少なくとも1種の添加金属を添加させて合金化させたニオブ合金からなる電極を陽極酸化させたものを用いた実施例 A 1～A 8 の各試験用電解コンデンサは、ニオブだけからなる電極を陽極酸化させたものを用いた比較例 a 1 の試験用電解コンデンサに比べて、漏れ電流が大きく減少していた。

【0041】

また、チタンに対して、添加金属としてバナジウムを添加させて合金化させたチタン合金からなる電極を陽極酸化させたものを用いた実施例 B 1 の試験用電解

コンデンサも、チタンだけからなる電極を陽極酸化させたものを用いた比較例 b 1 の試験用電解コンデンサに比べて、漏れ電流が大きく減少していた。なお、チタンに対して、バナジウム以外のタングステン、亜鉛、アルミニウム、モリブデン、ジルコニウム及びハフニウムから選択される少なくとも 1 種の添加金属を添加させて合金化させたチタン合金からなる電極を陽極酸化させたものを用いた場合においても、同様の効果が得られる。

【 0 0 4 2 】

(実施例 A 1. 1 ~ A 1. 1 0)

これらの実施例 A 1. 1 ~ A 1. 1 0 においては、ニオブ (Nb) 粉末に対して添加金属として添加させるタングステン (W) 粉末の割合を、前記の実施例 A 1 の場合と変更させて、ニオブ合金中におけるタングステンの含有量 (wt%) を下記の表 2 に示すように変更させたニオブ合金箔を作製し、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、実施例 A 1. 1 ~ A 1. 1 0 の各試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 4 3 】

そして、このように作製した実施例 A 1. 1 ~ A 1. 1 0 の各試験用電解コンデンサについても、上記の場合と同様にして、漏れ電流を測定し、上記の実施例 A 1 の試験用電解コンデンサにおける漏れ電流値を 1 0 0 とした指数で、各試験用電解コンデンサにおける漏れ電流値を求め、その結果を下記の表 2 に示した。

【 0 0 4 4 】

【表 2】

	N b 合金中の W 含有量 (w t %)	漏れ電流値
実施例 A 1. 1	0. 0 0 5	2 2 0
実施例 A 1. 2	0. 0 1	1 2 0
実施例 A 1. 3	0. 1	1 1 0
実施例 A 1. 4	0. 5	1 0 5
実施例 A 1	1. 0	1 0 0
実施例 A 1. 5	2. 5	1 0 7
実施例 A 1. 6	5. 0	1 1 0
実施例 A 1. 7	7. 5	1 2 0
実施例 A 1. 8	1 0. 0	1 2 5
実施例 A 1. 9	1 1. 0	2 0 0
実施例 A 1. 10	1 2. 5	2 2 0

【0 0 4 5】

この結果から明らかなように、ニオブ合金中におけるタングステンの含有量が 0. 0 1 ~ 1 0 w t % の範囲になったものを用いた実施例 A 1 及び実施例 A 1. 2 ~ A 1. 8 の各試験用電解コンデンサにおいては、漏れ電流値が低くなっており、特に、タングステンの含有量が 0. 1 ~ 5. 0 w t % の範囲になったものを用いた実施例 A 1 及び A 1. 3 ~ A 1. 6 の各試験用電解コンデンサにおいては、さらに漏れ電流値が低くなっていた。なお、ニオブに対して、タングステン以外のバナジウム、亜鉛、アルミニウム、モリブデン及びジルコニウムから選択される少なくとも 1 種の添加金属を添加させて合金化させたニオブ合金についても同様の結果が得られ、さらにチタン合金についても同様の結果が得られる。

【0 0 4 6】

(実施例 C 1)

この実施例においては、タングステン（W）粉末 99 g に対して、添加金属としてニオブ（Nb）粉末を 1 g 加え、上記の実施例 A 1 の場合と同様に、これらを回転揺動式混合装置により 20 分間混合させた後、この混合粉末を真空中において 1500℃ で厚さ 100 μ m になるまで加圧し、タングステン中にニオブが拡散されて合金化されたタングステン合金箔を作製した。

【 0 0 4 7 】

そして、このタングステン合金箔を、上記の実施例 A 1 の場合と同様に、1 cm \times 5 cm の大きさに切断した後、このタングステン合金箔を、液温を 60℃ にした 0.6 体積% の磷酸水溶液中において、30 V の定電圧で陽極酸化させて、このタングステン合金箔からなる電極の表面に誘電体層を形成した。

【 0 0 4 8 】

そして、このように表面に誘電体層が形成されたタングステン合金箔からなる電極を陽極に用い、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、実施例 C 1 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 4 9 】

（実施例 C 2）

この実施例においては、タングステン粉末に対して添加させる添加金属の種類を上記の実施例 C 1 の場合と変更し、タングステン粉末 99 g に対して、チタン（Ti）粉末を 1 g 加えるようにし、それ以外は、上記の実施例 C 1 の場合と同様にして、実施例 C 2 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 5 0 】

（実施例 C 3）

この実施例においては、タングステン粉末に対して添加させる添加金属の種類を上記の実施例 C 1 の場合と変更し、タングステン粉末 99 g に対して、タンタル（Ta）粉末を 1 g 加えるようにし、それ以外は、上記の実施例 C 1 の場合と同様にして、実施例 C 3 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 5 1 】

（実施例 C 4）

この実施例においては、タングステン粉末に対して添加させる添加金属の種類

を上記の実施例 C 1 の場合と変更し、タングステン粉末 9 9 g に対して、バナジウム (V) 粉末を 1 g 加えるようにし、それ以外は、上記の実施例 C 1 の場合と同様にして、実施例 C 4 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 5 2 】

(実施例 C 5)

この実施例においては、タングステン粉末に対して添加させる添加金属の種類を上記の実施例 C 1 の場合と変更し、タングステン粉末 9 9 g に対して、亜鉛 (Z n) 粉末を 1 g 加えるようにし、それ以外は、上記の実施例 C 1 の場合と同様にして、実施例 C 5 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 5 3 】

(実施例 C 6)

この実施例においては、タングステン粉末に対して添加させる添加金属の種類を上記の実施例 C 1 の場合と変更し、タングステン粉末 9 9 g に対して、アルミニウム (A l) 粉末を 1 g 加えるようにし、それ以外は、上記の実施例 C 1 の場合と同様にして、実施例 C 6 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 5 4 】

(実施例 C 7)

この実施例においては、タングステン粉末に対して添加させる添加金属の種類を上記の実施例 C 1 の場合と変更し、タングステン粉末 9 9 g に対して、モリブデン (M o) 粉末を 1 g 加えるようにし、それ以外は、上記の実施例 C 1 の場合と同様にして、実施例 C 7 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 5 5 】

(実施例 C 8)

この実施例においては、タングステン粉末に対して添加させる添加金属の種類を上記の実施例 C 1 の場合と変更し、タングステン粉末 9 9 g に対して、ジルコニウム (Z r) 粉末を 1 g 加えるようにし、それ以外は、上記の実施例 C 1 の場合と同様にして、実施例 C 8 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 5 6 】

(実施例 C 9)

この実施例においては、タングステン粉末に対して添加させる添加金属の種類を上記の実施例 C 1 の場合と変更し、タングステン粉末 9 9 g に対して、ハフニウム (Hf) 粉末を 1 g 加えるようにし、それ以外は、上記の実施例 C 1 の場合と同様にして、実施例 C 9 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 5 7 】

(実施例 C 1 0)

この実施例においては、タングステン粉末に対して添加させる添加金属の種類を上記の実施例 C 1 の場合と変更し、タングステン粉末 9 9 g に対して、タンタル粉末 0. 5 g とニオブ粉末 0. 5 g とを加えるようにし、それ以外は、上記の実施例 C 1 の場合と同様にして、実施例 C 1 0 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 5 8 】

(比較例 c 1)

この比較例においては、上記の実施例 C 1 において、タングステン粉末に対して添加金属のニオブ粉末を加えないようにして、タングステンだけで構成されたタングステン箔を作製し、それ以外は、上記の実施例 C 1 の場合と同様にして、比較例 c 1 の試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 5 9 】

そして、このように作製した実施例 C 1 ~ C 1 0 及び比較例 c 1 の各試験用電解コンデンサと、参考のために前記の比較例 a 1 及び比較例 b 1 の各試験用電解コンデンサを使用し、それぞれ 2 0 V に保持して、2 秒後の漏れ電流を測定した。そして、上記の実施例 C 1 の試験用電解コンデンサにおける漏れ電流値を 1 0 0 とした指数で、上記の各試験用電解コンデンサにおける漏れ電流値を求め、その結果を下記の表 3 に示した。

【 0 0 6 0 】

【表 3】

	電極の組成 (重量比)	漏れ電流値
実施例 C 1	W : N b = 9 9 : 1	1 0 0
実施例 C 2	W : T i = 9 9 : 1	1 1 0
実施例 C 3	W : T a = 9 9 : 1	9 6
実施例 C 4	W : V = 9 9 : 1	9 8
実施例 C 5	W : Z n = 9 9 : 1	1 0 6
実施例 C 6	W : A l = 9 9 : 1	9 7
実施例 C 7	W : M o = 9 9 : 1	1 1 2
実施例 C 8	W : Z r = 9 9 : 1	1 0 2
実施例 C 9	W : H f = 9 9 : 1	9 7
実施例 C 10	W : T a : N b = 9 9 : 0 . 5 : 0 . 5	9 4
<hr/>		
比較例 c 1	W = 1 0 0	6 0 0
比較例 a 1	N b = 1 0 0	2 4 0
比較例 b 1	T i = 1 0 0	4 5 0

【 0 0 6 1 】

この結果から明らかなように、タングステンに対して、ニオブ、チタン、タンタル、バナジウム、亜鉛、アルミニウム、モリブデン、ジルコニウム及びハフニウムから選択される少なくとも 1 種の添加金属を添加させて合金化させたタングステン合金からなる電極を陽極酸化させたものを用いた実施例 C 1 ~ C 1 0 の各試験用電解コンデンサは、タングステンだけからなる電極を陽極酸化させたものを用いた比較例 c 1 の試験用電解コンデンサや、ニオブだけからなる電極を陽極酸化させたものを用いた比較例 a 1 の試験用電解コンデンサや、チタンだけからなる電極を陽極酸化させたものを用いた比較例 b 1 の試験用電解コンデンサに比べて、漏れ電流が大きく減少していた。

【0062】

(実施例C1. 1～C1. 10)

これらの実施例C1. 1～C1. 10においては、タングステン(W)粉末に対して、添加金属として添加させるニオブ(Nb)粉末の割合を、前記の実施例C1の場合と変更させて、タングステン合金中におけるニオブの含有量(wt%)を下記の表4に示すように変更させたタングステン合金箔を作製し、それ以外は、上記の実施例C1の場合と同様にして、実施例C1. 1～C1. 10の各試験用電解コンデンサを作製した。

【0063】

そして、このように作製した実施例C1. 1～C1. 10の各試験用電解コンデンサについても、上記の場合と同様にして、漏れ電流を測定し、上記の実施例C1の試験用電解コンデンサにおける漏れ電流値を100とした指数で、各試験用電解コンデンサにおける漏れ電流値を求め、その結果を下記の表4に示した。

【0064】

【表 4】

	W 合金中の Nb 含有量 (wt %)	漏れ電流値
実施例 C 1. 1	0. 005	220
実施例 C 1. 2	0. 01	115
実施例 C 1. 3	0. 1	108
実施例 C 1. 4	0. 5	105
実施例 C 1	1. 0	100
実施例 C 1. 5	2. 5	110
実施例 C 1. 6	5. 0	117
実施例 C 1. 7	7. 5	130
実施例 C 1. 8	10. 0	145
実施例 C 1. 9	11. 0	210
実施例 C 1. 10	12. 5	250

【0065】

この結果から明らかなように、タングステン合金中におけるニオブの含有量が 0. 01～10. 0 wt % の範囲になったものを用いた実施例 C 1. 2～C 1. 8 及び C 1 の各試験用電解コンデンサにおいて漏れ電流値が低くなっており、特に、タングステンの含有量が 0. 01～5. 0 wt % の範囲になったものを用いた実施例 C 1. 2～C 1. 6 及び C 1 の各試験用電解コンデンサにおいてはさらに漏れ電流値が低くなっていた。なお、タングステンに対して、ニオブ以外のチタン、タンタル、バナジウム、亜鉛、アルミニウム、モリブデン、ジルコニウム及びハフニウムから選択される少なくとも 1 種の添加金属を添加させて合金化させたタングステン合金についても同様の結果が得られる。

【0066】

(実施例 D 1)

この実施例においては、前記の比較例 a 1 の場合と同様にして、ニオブだけで

構成された、厚さが $100\mu\text{m}$ 、大きさが $1\text{cm}\times 5\text{cm}$ になったニオブ箔からなる電極を作製した後、この電極をフッ素ガス雰囲気中において 60°C で1時間熱処理して、この電極中にフッ素をドーブさせた。

【0067】

そして、このようにフッ素がドーブされた電極を、液温を 60°C にした0.6体積%の磷酸水溶液中において30Vの定電圧で陽極酸化させて、このニオブ箔からなる電極の表面に誘電体層を形成した。ここで、このように形成した誘電体層をX線光電子分光 (E S C A) により分析した結果、この誘電体層中にニオブのフッ化物が含有されていることが確認された。

【0068】

次いで、このような誘電体層が形成されたニオブ箔からなる電極を陽極に用い、それ以外は、上記の実施例A1の場合と同様にして、実施例D1の試験用電解コンデンサを作製した。

【0069】

(実施例D2)

この実施例においては、前記の実施例A1の場合と同様にして、ニオブ合金中にタングステンが1wt%含有され、厚さが $100\mu\text{m}$ 、大きさが $1\text{cm}\times 5\text{cm}$ になったニオブ合金箔からなる電極を作製した後、この電極をフッ素ガス雰囲気中において 60°C で1時間熱処理して、この電極中にフッ素をドーブさせた。

【0070】

そして、このようにフッ素がドーブされた電極を、液温を 60°C にした0.6体積%の磷酸水溶液中において30Vの定電圧で陽極酸化させて、このニオブ合金箔からなる電極の表面に誘電体層を形成した。ここで、このように形成した誘電体層をX線光電子分光 (E S C A) により分析した結果、上記の実施例D1の場合と同様に、この誘電体層中にニオブのフッ化物が含有されていることが確認された。

【0071】

次いで、このよう誘電体層が形成されたニオブ合金箔からなる電極を陽極に用い、それ以外は、上記の実施例A1の場合と同様にして、実施例D2の試験用電

解コンデンサを作製した。

【 0 0 7 2 】

そして、上記のように電極にフッ素をドーピングさせて陽極酸化させた電極を用いた実施例 D 1，D 2 の各試験用電解コンデンサと、参考のために電極にフッ素をドーピングさせずに陽極酸化させた電極を用いた前記の比較例 a 1，実施例 A 1 の各試験用電解コンデンサとを使用し、それぞれ 2 0 V に保持して、2 秒後の漏れ電流を測定した。そして、上記の実施例 D 1 の試験用電解コンデンサにおける漏れ電流値を 1 0 0 とした指数で、上記の各試験用電解コンデンサにおける漏れ電流値を求め、その結果を下記の表 5 に示した。

【 0 0 7 3 】

【表 5】

	電極の組成（重量比）	フッ素のドーピング	漏れ電流値
実施例 D 1	N b = 1 0 0	有	1 2 5
比較例 a 1	N b = 1 0 0	無	2 7 0
実施例 D 2	N b : W = 9 9 : 1	有	1 0 0
実施例 A 1	N b : W = 9 9 : 1	無	1 0 8

【 0 0 7 4 】

この結果から明らかなように、電極中にフッ素をドーピングさせ、このようにフッ素がドーピングされた電極を陽極酸化させて、表面にニオブのフッ化物が含有された誘電体層を形成した電極を使用した実施例 D 1，D 2 の各試験用電解コンデンサは、電極中にフッ素をドーピングさせなかった対応する比較例 a 1，実施例 A 1 の各試験用電解コンデンサに比べて、漏れ電流が小さくなっていた。

【 0 0 7 5 】

（実施例 D 1. 1 ～ D 1. 6）

これらの実施例 D 1. 1 ~ D 1. 6 においては、上記の実施例 D 1 において、ニオブ箔からなる電極をフッ素ガス雰囲気中で熱処理する温度だけを下記の表 6 に示すように変更し、それ以外は、上記の実施例 D 1 の場合と同様にして、実施例 D 1. 1 ~ D 1. 6 の各試験用電解コンデンサを作製した。

【 0 0 7 6 】

そして、このように作製した実施例 D 1. 1 ~ D 1. 6 の各試験用電解コンデンサについても、上記の場合と同様にして、漏れ電流を測定し、上記の実施例 D 1 の試験用電解コンデンサにおける漏れ電流値を 1 0 0 とした指数で、各試験用電解コンデンサにおける漏れ電流値を求め、その結果を下記の表 6 に示した。

【 0 0 7 7 】

【表 6】

	熱処理温度 (℃)	漏れ電流値
実施例 D 1. 1	3 0	1 1 5
実施例 D 1. 2	4 0	1 0 2
実施例 D 1	6 0	1 0 0
実施例 D 1. 3	1 0 0	1 0 2
実施例 D 1. 4	1 5 0	1 0 5
実施例 D 1. 5	2 0 0	1 1 0
実施例 D 1. 6	2 2 5	2 1 5

【 0 0 7 8 】

この結果から明らかなように、電極をフッ素ガス雰囲気中で熱処理して、電極中にフッ素をドーピングさせるにあたり、その熱処理温度をフッ化ニオブの沸点である 2 2 5 ℃ より低い 3 0 ~ 2 0 0 ℃ の範囲にした実施例 D 1, D 1. 1 ~ D 1. 5 の各試験用電解コンデンサは、熱処理温度をフッ化ニオブの沸点である 2 2 5 ℃ にした実施例 D 1. 6 の試験用電解コンデンサに比べて、漏れ電流が小さくなっており、特に熱処理温度を 4 0 ~ 1 5 0 ℃ の範囲にした実施例 D 1, D 1. 2

～D 1. 4 の試験用電解コンデンサにおいては、さらに漏れ電流が少なくなっていた。

【0079】

(実施例 E 1)

この実施例 E 1 においては、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ のニオブ粉末と平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ のアルミニウム粉末とを 99 : 1 の重量比で混合させた混合粉末 99 重量部に対して、バインダーとして樟腦を 1 重量部の割合で加えて混合させ、この混合物にニオブ金属からなる電極端子を埋設させ、これをプレスによって圧縮成形し、この成形体を 10^{-5} Torr の真空条件下において 1500°C で 5 時間焼成して、ニオブとアルミニウムとの混合焼結体を得た。

【0080】

そして、このニオブとアルミニウムとの混合焼結体を、上記の実施例 A 1 の場合と同様に、液温を 60°C にした 0.6 体積%の磷酸水溶液中において、30V の定電圧で陽極酸化させて、このニオブとアルミニウムとの混合焼結体からなる電極の表面に誘電体層を形成した。

【0081】

次いで、上記の化学重合法及び電解重合法を用いて、上記の誘電体層の上にポリピロールからなる電解質層を形成し、さらにこの電解質層の上にカーボン層と銀ペースト層とを形成し、図 2 に示すような電解コンデンサを作製した。

【0082】

なお、図 2 に示す電解コンデンサは、上記のようにニオブとアルミニウムとの混合焼結体からなる電極 11 の表面に誘電体層 12 が形成され、この誘電体層 12 の表面に、ポリピロールからなる電解質層 13 とカーボン層 14 と銀ペースト層 15 とが順々に形成されると共に、上記の電極 11 に設けられた電極端子 11a が誘電体層 12 によって被覆された状態で外部に取り出されている。

【0083】

(実施例 E 2～E 11)

実施例 E 2～E 11 においては、上記の実施例 E 1 において、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ のニオブ粉末と平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ のアルミニウム粉末とを混合させる重量比だ

けを変更し、それ以外は、上記の実施例 E 1 の場合と同様にして、実施例 E 2 ～ E 11 の各電解コンデンサを作製した。

【0084】

なお、上記のニオブ粉末とアルミニウム粉末とを混合させる重量比を、実施例 E 2 では 99.995 : 0.005 に、実施例 E 3 では 99.99 : 0.01 に、実施例 E 4 では 99.9 : 0.1 に、実施例 E 5 では 99.5 : 0.5 に、実施例 E 6 では 97.5 : 2.5 に、実施例 E 7 では 95 : 5 に、実施例 E 8 では 92.5 : 7.5 に、実施例 E 9 では 90 : 10 に、実施例 E 10 では 89 : 11 に、実施例 E 11 では 87.5 : 12.5 にした。

【0085】

(比較例 e 1)

この比較例 e 1 においては、上記の実施例 E 1 において、平均粒径が 1 μ m のニオブ粉末に対してアルミニウム粉末を加えないようにし、それ以外は、上記の実施例 E 1 の場合と同様にして、比較例 e 1 の電解コンデンサを作製した。

【0086】

ここで、上記のように作製した実施例 E 1 ～ E 11 の各試験用電解コンデンサにおける誘電体層を X 線光電子分光 (ESCA) により分析した結果、誘電体層に、酸化ニオブと酸化アルミニウムとが含有されていることが確認された。

【0087】

次に、上記のように作製した実施例 E 1 ～ E 11 及び比較例 e 1 の各電解コンデンサにおける上記の電極端子 11a を陽極、上記の銀ペースト層 15 を陰極にして、それぞれ 20V の定電圧に保持して、2 秒後の漏れ電流を測定し、上記の実施例 E 1 の電解コンデンサにおける漏れ電流値を 100 とした指数で、上記の各電解コンデンサにおける漏れ電流値を求め、その結果を下記の表 7 に示した。

【0088】

【表 7】

	焼結体中の重量比		漏れ電流値
	Nb	Al	
実施例 E 2	99.995	0.005	240
実施例 E 3	99.99	0.01	120
実施例 E 4	99.9	0.1	110
実施例 E 5	99.5	0.5	105
実施例 E 1	99	1	100
実施例 E 6	97.5	2.5	99
実施例 E 7	95	5	99
実施例 E 8	92.5	7.5	101
実施例 E 9	90	10	102
実施例 E 10	89	11	200
実施例 E 11	87.5	12.5	230
比較例 e 1	100	0	260

【0089】

この結果から明らかなように、ニオブとアルミニウムとの混合焼結体からなる電極を用いた実施例 E 1～E 11 の各電解コンデンサは、アルミニウムを混合させなかったニオブの焼結体からなる電極を用いた比較例 e 1 の電解コンデンサに比べて、漏れ電流が小さくなっていた。特に、ニオブとアルミニウムとの合計量に対するアルミニウムの量を 0.01～10wt% の範囲にした実施例 E 1, E 3～E 9 の各電解コンデンサにおいては、漏れ電流が大幅に少なくなっていた。

【0090】

【発明の効果】

以上詳述したように、この発明における第 1 の電解コンデンサにおいては、電極にニオブ合金、チタン合金及びタングステン合金から選択される 1 種の合金を

用い、この電極を陽極酸化させて、その表面に誘電体層を形成するようにしたため、ニオブやチタンやタングステン単体の金属を電極に用いる場合に比べて、陽極酸化時において誘電体層が結晶化するのが抑制され、これにより誘電体層の絶縁性が低下するのが防止されて、漏れ電流の発生の少ない電解コンデンサが得られるようになった。

【 0 0 9 1 】

また、この発明における第2の電解コンデンサにおいては、電極にニオブとアルミニウムとを混合させた粉末を焼結させたニオブとアルミニウムとの混合焼結体を用い、この電極を陽極酸化させて、この電極の表面に酸化ニオブと酸化アルミニウムとが含有された誘電体層を形成するようにしたため、上記の酸化アルミニウムにより陽極酸化時において誘電体層が結晶化するのが抑制され、これにより誘電体層の絶縁性が低下するのが防止されて、漏れ電流の発生の少ない電解コンデンサが得られるようになった。

【 0 0 9 2 】

また、この発明における第3の電解コンデンサにおいては、ニオブ又はニオブ合金からなる電極にフッ素をドーピングさせ、この電極を陽極酸化させて誘電体層を形成するようにしたため、この陽極酸化時において誘電体層が結晶化するのが抑制され、これにより誘電体層の絶縁性が低下するのが防止されて、漏れ電流の発生の少ない電解コンデンサが得られるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

この発明の実施例 A ～ D 及び比較例 a ～ c の各例において作製した試験用電解コンデンサの概略説明図である。

【図 2】

この発明の実施例 E 1 ～ E 1 1 及び比較例 e 1 において作製した電解コンデンサの概略説明図である。

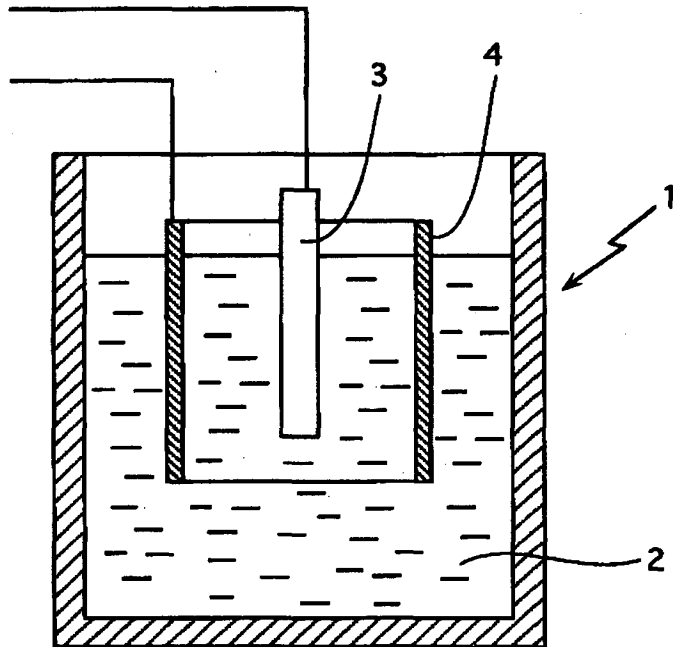
【符号の説明】

- 3 陽極
- 4 陰極

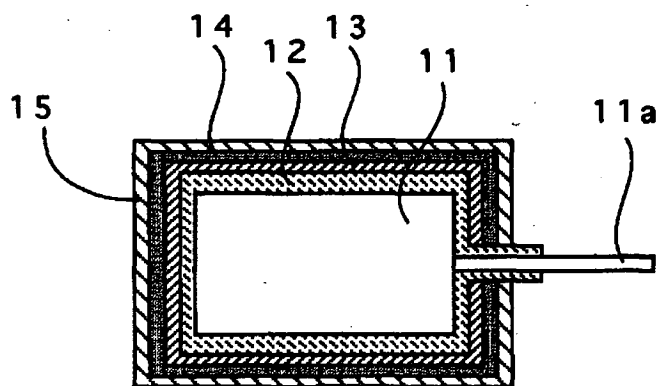
- 1 1 電極
- 1 1 a 電極端子
- 1 2 誘電体層
- 1 3 電解質層
- 1 4 カーボン層
- 1 5 銀ペースト層

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電極を陽極酸化させて、表面に誘電体層を形成するようにした電解コンデンサにおいて、陽極酸化時に誘電体層の絶縁性が低下するのを抑制して、漏れ電流の発生が少ない電解コンデンサが得られるようにする。

【解決手段】 第 1 の電解コンデンサにおいては、ニオブ合金、チタン合金及びタングステン合金から選択される 1 種の合金を用いた電極 3 を陽極酸化させて、その表面に誘電体層を形成し、第 2 の電解コンデンサにおいては、ニオブとアルミニウムとの混合焼結体からなる電極 11 を陽極酸化させて、その表面に誘電体層 12 を形成し、第 3 の電解コンデンサにおいては、ニオブ又はニオブ合金を用いた電極 3 にフッ素をドーピングさせ、この電極 3 を陽極酸化させて誘電体層を形成した。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名 三洋電機株式会社